Über die Einwirkung von Borfluoridätheraten auf Aethylenoxyde und die Entdeckung der tertiären Oxoniumsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn

vorgelegt von

Erwin Kroning

aus Düsseldorf a. Rhein

Marburg a. d. Lahn 1936

Buchdruckerei Franz Fischer, Marburg, am Kalbstor

Als Dissertation angenommen am 28. Februar 1936.
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1936.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554421_0110

Theoretischer Teil.

Seit der Aufstellung der Oxoniumtheorie durch Collie und Tickle[1]) und durch Adolf v. Bayer[2]) in den Jahren 1899—1901 ist es das Bestreben zahlreicher Chemiker gewesen, wahre tertiäre Oxoniumsalze darzustellen[3]), die den quartären Ammoniumsalzen bezw. den tertiären Sulfoniumsalzen entsprechen. Alle Bemühungen, Halogenalkyle oder die Ester anderer Säuren, z. B. Dialkylsulfate, an Aether zu addieren, sind jedoch bisher erfolglos geblieben, sodass es schien, dass die tertiären Oxoniumsalze nicht existenzfähig seien. Es ist mir nun gelungen, eine Reaktion aufzufinden, bei der wahre Trialkyloxoniumsalze der allgemeinen Formel $[(C_nH_{2n-1})_3O]X$ entstehen, die inbezug auf ihren salzartigen Charakter den quartären Ammoniumsalzen in jeder Hinsicht entsprechen.

Diese Reaktion besteht in der Einwirkung von Borfluoridaetheraten auf Aethylenoxyde, insbesondere auf Epichlorhydrin.

Durch die Untersuchungen von H. Meerwein und W. Pannwitz[4]) ist festgestellt worden, dass die Borfluoridverbindungen der Alkohole von der Formel

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3$$

den Charakter starker Säuren besitzen. Da man die Aether als Anhydride der Alkohole betrachten kann, war zu erwarten, dass die Borfluoridverbindungen der Aether

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3$$

1) J. chem. Soc. London **75**, 710 (1899).
2) B. **34**, 2679 (1901).
3) Vergl. Kehrmann B. **39**, 1299 (1906) · Decker A. **364**, 1 (1909).
4) J. prakt. Chem. (2) **141**, 123 (1934).

den Charakter und die Reaktionsfähigkeit von Säureanhydriden besitzen. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Einwirkung von Borfluoridaetheraten auf Aethylenoxyde untersucht, die sich bekanntlich sehr leicht mit Säureanhydriden zu den Diacylaten der entsprechenden Glykole vereinigen[1]).

Lässt man Epichlorhydrin zu einer ätherischen Lösung von Borfluoridaetherat $(C_2H_5)_2O\cdots BF_3$ hinzutropfen, so findet eine von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaktion statt. Gleichzeitig scheidet sich eine halbfeste, farblose Masse aus, die nach einiger Zeit in eine kristalline, farblose Verbindung übergeht. Zersetzt man das Reaktionsgemisch, ohne die Kristalle abzutrennen, mit Wasser oder Sodalösung, so erhält man nicht den nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{BF_3} \begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\cdot OC_2H_5 \\ \cdot \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{matrix}$$

erwarteten α-Chlorhydrin-**di**-aethyläther, sondern in einer Ausbeute von 72% den α-Chlorhydrin-**mono**-äthyläther neben reichlichen Mengen Aethylalkohol. Der so erhaltene α-Chlorhydrin-mono-äthyläther ist identisch mit dem Anlagerungsprodukt von Aethylalkohol an Epichlorhydrin.

Einen Einblick in den Verlauf dieser überraschenden Reaktion gewinnt man, wenn man die ätherische Lösung und die feste, kristalline Verbindung für sich getrennt untersucht. Die ätherische Lösung enthält den neutralen Borsäureester des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} CH_2Cl \\ \\ C_2H_5O\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O-\right)_3 B$$

neben geringen Mengen (10,7%) der Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-**mono**-äthyläthers. Die feste, weisse Verbindung erwies sich durch die Analyse und ihre Reaktionen als das Triäthyloxoniumborfluorid von der Formel $[(C_2H_5)_3O]BF_4$.

1) Vergl. Arndt B. **61**, 1122 (1928); Knoevenagel A **402**, 133 (1914).

Die Umsetzung von Epichlorhydrin mit Borfluoridätherat in Gegenwart von überschüssigem Aether kann danach durch folgende, summarische Gleichung wiedergegeben werden:

$$3\ \begin{matrix}CH_2Cl\cdot CH\\ \cdot\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + 4\ \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O\cdots BF_3 + 2\ \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O \rightarrow$$

$$3\,[(C_2H_5)_3O]BF_4 + \left(\begin{matrix}CH_2Cl\\ C_2H_5O\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot O-\right)_3 B$$

Die Ausbeute an dem Borsäureester des α-Chlorhydrin-**mono**-äthyläthers beträgt bei Zugrundelegung der obigen Gleichung 74%, diejenige an Triäthyloxoniumborfluorid 93,1%. Die geringen Mengen der Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers, die, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt gefunden werden, sind wahrscheinlich auf Eindringen geringer Wassermengen zurückzuführen, die sich bei dem Arbeiten mit den ausserordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen nicht ganz vermeiden lassen.

Die zur Erklärung dieser Reaktion nächstliegende Annahme, dass das Triäthyloxoniumborfluorid durch Umsetzung der primär entstehenden Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-**di**-äthyläthers mit Borfluoridätherat entsprechend folgender Reaktionsgleichung.

$$3\ \begin{matrix}C_2HCl\cdot CH\cdot OC_2H_5\\ \cdot\\ CH_2\cdot OC_2H_5\end{matrix}, BF_3 + 2\ \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O\cdot\cdot BF_3 + 2\ \begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O \rightarrow$$

$$\left(\begin{matrix}C_2H_5O\cdot H_2C\\ CH_2Cl\end{matrix}\!\!>CH\cdot O-\right)_3 B + 3\,[(C_2H_5)_3O]BF_4$$

entsteht, erwies sich nicht als richtig. Wie durch einen Versuch festgestellt wurde, reagiert die Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-**di**-äthyläthers weder in Gegenwart noch in Abwesenheit von Aether mit Borfluoridätherat.

Am wahrscheinlichsten ist danach die Annahme, dass sich zunächst das Epichlorhydrin mit dem Borfluoridätherat unter Bildung des Triäthyloxoniumborfluorids und des Difluor-

borsäureesters des α-Chlorhydrin-**mono**-äthyläthers nach folgender Gleichung umsetzt:

$$\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\cdot\cdot BF_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\cdot OBF_2 \\ \cdot \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{matrix} + [(C_2H_5)_3O]BF_4$$

und dass sich der so entstandene Difluorborsäureester in Gegenwart von Aether in zweiter Phase unter Bildung des neutralen Borsäureesters des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers und Borfluoridätherat disproportioniert:

$$3\begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\cdot OBF_2 \\ \cdot \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{matrix}, + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow$$

$$\left(\begin{matrix} CH_2Cl \\ C_2H_5O\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O-\right)_3 B + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\cdot\cdot BF_3$$

Die Annahme einer derartigen Disproportionierung des Difluorborsäureesters ist nicht ungewöhnlich. Durch noch unveröffentlichte Versuche von H. Meerwein und W. Burneleit ist festgestellt worden, dass zwischen den Borfluoridverbindungen der neutralen Borsäureester und den Mono- bez. Difluorborsäureestern ein Gleichgewicht besteht

$$B(OR)_3,\ BF_3 \rightleftarrows BF_2OR + BF(OR)_2,$$

das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell einstellt[1]).

Die Lage dieses Gleichgewichts hängt, wie ebenfalls von H. Meerwein und W. Burneleit nachgewiesen wurde, sehr stark von der Natur des Borsäureesters ab. Während bei den Fluorborsäureestern der einfachen, aliphatischen Alkohole das Gleichgewicht auf Seiten der Fluorborsäureester liegt, ist dasselbe bei den Fluorborsäureestern der halogenierten Alkohole vollständig zu Gunsten der Borfluoridverbindungen

1) Vor Kurzem ist von E. Wiberg (Z. anorg. Ch. **225**, 204 [1935]) ein ähnliches Verhalten bei den Mono- und Dichlorborsäureestern nachgewiesen worden.

der neutralen Borsäureester verschoben. Die Fluorborsäureester des Aethylchlorhydrins

$$F_2BO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl \text{ und } FB(O\,CH_2 \cdot CH_2Cl)_2$$

sind überhaupt nicht existenzfähig. Das Gleiche darf also auch von den Fluorborsäureestern des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers erwartet werden. Die weiter oben gegebene Formulierung für die Bildung des neutralen Borsäureesters des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers hat danach nichts Auffallendes. Im übrigen sind einige Anzeichen vorhanden, die auf das primäre Auftreten der Fluorborsäureester bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf Borfluoridätherat hindeuten. Es wurde schon erwähnt, dass bei dieser Reaktion zunächst eine halbfeste Substanz entsteht, die erst nach einiger Zeit in das kristalline Triäthyloxoniumborfluorid übergeht. Es ist anzunehmen, dass in dieser halbfesten Verbindung die primär entstehenden Fluorborsäureester vorliegen, deren Isolierung jedoch bei der Unbeständigkeit dieser Verbindungen nicht möglich war.

Ganz analog, wie mit der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers, reagiert das Epichlorhydrin auch mit der Borfluoridverbindung des Dimethyläthers. Selbst bei —35° erfolgt die Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen in einer Lösung von überschüssigem Dimethyläther ausserordentlich rasch. Es wurden die entsprechenden Reaktionsprodukte, nämlich der Borsäureester des α-Chlorhydrin-**mono**-methyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3O \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot O - \right)_3 B$$

und das Trimethyloxoniumborfluorid

$$[(CH_3)_2O]BF_4$$

neben geringen Mengen der Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-**mono**-methyläthers erhalten. Die Ausbeuten an diesen Substanzen sind die gleichen, wie bei der Verwendung der Borfluoridverbindung des Diäthyläthers.

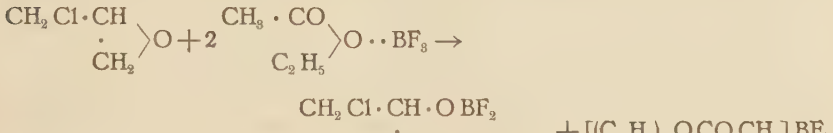
Weniger glatt wie das Epichlorhydrin reagiert das Aethylenoxyd mit Borfluoridätherat. Die Reaktion verläuft so energisch, dass mit Aether-Kohlensäure gekühlt und das Aethylenoxyd stark mit Aether verdünnt werden muss. Auch hier scheidet sich eine halbfeste, farblose Verbindung ab, die wahrscheinlich aus dem Difluorborsäureester des Glykolmonoäthyläthers und dem Triäthyloxoniumborfluorid besteht. Die überstehende ätherische Lösung enthielt ausser unverändertem Borfluoridätherat keine anderen Substanzen. Bei der Zersetzung der ätherunlöslichen, halbfesten Verbindung mit Natronlauge wurde Glykolmonoäthyläther und Aethylalkohol erhalten. Die Reaktion zwischen Borfluoridätherat und Aethylenoxyd scheint danach nach folgender Gleichung vor sich gegangen zu sein:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\cdot\cdot BF_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_2\cdot O\,BF_2 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\,C_2H_5 \end{matrix} + [(C_2H_5)_3\,O]\,BF_4$$

Dass die Reaktion in diesem Falle bei der Bildung des Difluorborsäureesters stehen bleibt, entspricht den weiter oben angegebenen Erfahrungen über die Beständigkeit der Fluorborsäureester der nicht-halogenierten Alkohole. Eine Isolierung des Difluorborsäureesters gelang auch in diesem Falle nicht, da sich derselbe anscheinend sehr leicht mit dem Triäthyloxoniumborfluorid umsetzt, was sich an einer Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur zu erkennen gibt. Die Natur der hierbei auftretenden Reaktionsprodukte konnte bisher nicht aufgeklärt werden.

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus dieser überraschenden Reaktion wurde auch die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Borfluoridessigester in einer Lösung von überschüssigem Essigester untersucht. Auch hier verläuft die Umsetzung ausserordentlich energisch, ohne dass sich jedoch in diesem Falle ein schwer lösliches Reaktionsprodukt abscheidet. Zersetzt man unmittelbar nach beendigter Umsetzung das Reaktionsgemisch mit einer wässerigen Natriumacetatlösung, so erhält man als einziges Reaktionsprodukt die Mono-acetylverbindungen des

α-Chlorhydrins und zwar die α- und β-Verbindung nebeneinander. Die Ausbeute an der Monoacetylverbindung des α-Chlorhydrins, die sich unter Zugrundelegung der Gleichung



berechnet, ergibt sich zu 63%. Das hypothetische Diäthylacetyl-oxoniumborfluorid konnte in diesem Falle nicht isoliert werden. Ein Anzeichen dafür, dass 1 Molekül Epichlorhydrin mit 2 Molekülen Borfluoridessigester reagiert, kann man darin erblicken, dass bei einem weiteren Epichlorhydrinzusatz keine nennenswerte Temperatursteigerung zu beobachten ist.

Das interessanteste Produkt der Einwirkung der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin sind die tertiären Oxoniumsalze, das Trimethyl- und Triäthyl-oxoniumborfluorid, die ich einer eingehenden Untersuchung unterzogen habe. Die Verbindungen besitzen ausgesprochenen salzartigen Charakter, was im Hinblick auf die Salzsäure-Anlagerungsprodukte der Aether, die flüssig sind und zum Teil auch im Gaszustande existenzfähig sind, besonders hervorzuheben ist. Inbezug auf ihre Löslichkeit entsprechen die tertiären Oxoniumsalze weitgehend den quartären Ammoniumsalzen[1]). Ebenso wie bei diesen ist das Triäthyloxoniumborfluorid leichter löslich als das Trimethyloxoniumborfluorid. Als geeignete Lösungsmittel erwiesen sich Nitrobenzol, Nitromethan, flüssiges Schwefeldioxyd, Chloroform, Methylenchlorid und Aceton. In allen übrigen indifferenten organischen Lösungsmitteln sind die Oxoniumsalze schwer bis unlöslich. Zur Reinigung des Triäthyloxoniumborfluorids eignet sich Auflösen in Nitrobenzol und vorsichtiges Ausfällen mit Aether. Das Trimethyloxoniumborfluorid konnte bisher nur in der Weise umkristallisiert werden, dass man es in Nitrobenzol, in dem es schwer löslich ist, suspendiert, und diese

1) Vergl. Hofmann A. **386**, 304 (1912)

Suspension mit Schwefeldioxyd sättigt, wobei das Trimethyloxoniumborfluorid allmählich in Lösung geht. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich beim Absaugen des Schwefeldioxyds das Trimethyloxoniumborfluorid in schönen Kristallen ab. Die Beständigkeit der tertiären Oxoniumsalze hängt sehr wesentlich von ihrer Reinheit ab. Ganz reine Präparate sind bei Ausschluss der Luftfeuchtigkeit anscheinend ziemlich lange haltbar, während unreinere Präparate ziemlich rasch unter Abgabe von Flussäure und Braunfärbung zerfliessen.

Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt das Trimethyloxoniumborfluorid bei 124,5°, das Triäthyloxoniumborfluorid bei 69,5°. In beiden Fällen setzt unter Dunkelfärbung Gasentwicklung ein. Zur Feststellung der hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte wurde eine grössere Menge des Triäthyloxoniumborfluorids der trockenen Destillation unterworfen, und die Destillationsprodukte in zwei hintereinander geschalteten mit Eis-Salz bezw. mit Aether-Kohlensäure gekühlten Vorlagen kondensiert. Die gasförmigen Produkte wurden in einem Gasometer aufgefangen. Die Zersetzung erfolgt recht glatt, ohne nennenswerte Verharzung oder Verkohlung. Als Spaltungsprodukte wurden Borfluoridätherat und Fluoräthyl in 92,7% bezw. 67,4% Ausbeute erhalten. Gasförmige Produkte entstanden nur in geringer Menge; das erhaltene Gas entfärbt Bromwasser, sodass das Auftreten geringer Mengen Aethylen wahrscheinlich ist. Die Spaltung des Triäthyloxoniumborfluorids erfolgt also vorwiegend nach der Gleichung:

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 \rightarrow (C_2H_5)_2O \cdots BF_3 + C_2H_5F$$

Diese Spaltung ist umkehrbar. Borfluoridätherat und Fluoräthyl vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur wenn auch verhältnissmässig langsam zum Triäthyloxoniumborfluorid. Am schönsten lässt sich diese einfache Synthese eines tertiären Oxoniumsalzes zeigen, wenn man die Kondensation von Borfluoridätherat und Fluoräthyl in Gegenwart von Aether, in dem das Triäthyloxoniumborfluorid, wie schon erwähnt, schwer löslich ist, vornimmt. Aus einer Mischung von 1 Mol. Borfluoridätherat, 1 Mol. Fluoräthyl und 2 Mol. Aether, die im zu-

geschmolzenen Rohre bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, begann nach ungefähr 3—4 Wochen die Abscheidung des Triäthyloxoniumborfluorids in schönen, farblosen, farnkrautartig verzweigten Kristallen, deren Menge sich bei längerem Stehen immer weiter vermehrte. Damit ist eine einfache Darstellungsweise der tertiären Oxoniumsalze gegeben, und es ist anzunehmen, dass sich noch weitere Oxoniumsalze durch Addition von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetallhaloid-ätherate werden gewinnen lassen.

Man kann annehmen, dass bei der oben erwähnten Spaltung in Borfluoridätherat und Fluoräthyl primär eine Dissoziation des Triäthyloxoniumborfluorids in Aether und den Aethylester der Borfluorwasserstoffsäure eintritt:

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 \rightarrow (C_2H_5)_2O + [BF_4]C_2H_5$$

Der heteropolar gebaute Ester der Borfluorwasserstoffsäure ist selbstverständlich nicht beständig, sondern zerfällt sofort in Fluoräthyl und Borfluorid, welch letzteres sich mit dem Aether zu Borfluoridätherat vereinigt. Eine derartige Dissoziation der tertiären Oxoniumborfluoride, die der Spaltung der quartären Ammoniumsalze in Trialkylamin und Alkylhaloide[1]) entspricht, scheint auch in der Lösung der tertiären Oxoniumsalze einzutreten. Wenigstens verhalten sich die tertiären Oxoniumborfluoride in chemischer Beziehung wie die heteropolar gebauten Ester der Borfluorwasserstoffsäure. Die Oxoniumborfluoride sind daher ausserordentlich reaktionsfähig und setzen sich mit den verschiedenartigsten Substanzen mit grösster Leichtigkeit um.

In Wasser lösen sich die tertiären Oxoniumborfluoride, anscheinend unter sofortiger Zersetzung, unter Bildung von Alkohol, Aether und Borfluorwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung

$$[R_3O]BF_4 + H_2O \rightarrow ROH + R_2O + [BF_4]H.$$

Alkohole und Phenole werden durch tertiäre Oxoniumsalze leicht alkyliert:

---

1) von Halban B. 41, 2417 (1908), Ztschr. physikal. Chem. 67, 129 (1909) und 77, 719 (1911).

$$[R_3O]BF_4 + R'OH \rightarrow R'OR + R_2O + [BF_4]H$$

Auf diese Weise konnte ich den α-Chlorhydrin-mono-äthyläther in den sonst schwer zugänglichen und daher bisher unbekannten α-Chlorhydrin-**di**-äthyläther verwandeln:

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 + CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5 \rightarrow$$

$$CH_2Cl \cdot CH \cdot OC_2H_5$$
$$\cdot \quad + (C_2H_5)_2O + [BF_4]H.$$
$$CH_2 \cdot OC_2H_5$$

Noch leichter als die freien Phenole lassen sich die Alkaliphenolate in wässrig-alkalischer Lösung mit tertiären Oxoniumsalzen alkylieren. So erhielt ich durch Eintragen von Triäthyloxoniumborfluorid in eine wässerige Lösung von Natriumphenolat das Phenetol in einer Ausbeute von 91,5%.

Organische Säuren zersetzen die tertiären Oxoniumsalze unter Bildung von Estern:

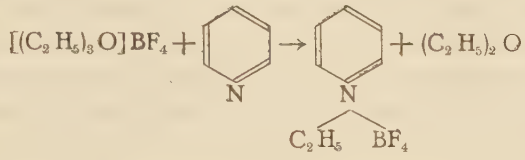
$$[R_3O]BF_4 + R'COOH \rightarrow R' \cdot COOR + R_2O + [BF_4]H.$$

Auch hier verläuft die Reaktion glatter mit den wässerigen Lösungen der Alkalisalze der Säuren. Durch Einwirkung von Triäthyloxoniumborfluorid auf die wässerige Lösung von Natriumbenzoat entstand der Benzoesäureäthylester in einer Ausbeute von 70,8%. Auch mit wässerigen Lösungen von Natriumjodid setzt sich das tertiäre Oxoniumsalz glatt unter Bildung von Jodäthyl um (Ausbeute 77%).

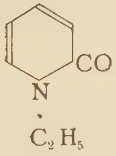
Es ist bemerkenswert, dass sich bei diesen Reaktionen das Triäthyloxoniumborfluorid rascher mit den Alkalisalzen als mit dem Wasser umsetzt. Die Reaktion erinnert an die bekannte Alkylierung der Phenole mit Natronlauge und Dialkylsulfaten.

Ammoniak wird durch die tertiären Oxoniumsalze schon in der Kälte in ein Gemisch von Mono-, Di- und Trialkylaminen und quartären Ammoniumsalzen verwandelt. Auch bei der Einwirkung von 1,1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Triäthyloxoniumborfluorid erhielt ich beim Aufarbeiten vorwiegend Triäthylamin neben geringen Mengen Mono- und Diäthylamin. Aus der wässerigen Lösung liess sich nach dem Abtreiben der Amine mit Hilfe von Kaliumferrocyanid eine geringe Menge von quartärem Ammoniumsalz ausfällen.

Pyridin zersetzt das Triäthyloxoniumborfluorid sehr glatt unter Bildung von Aether und borfluorwasserstoffsaurem N-Aethylpyridin:



Der Aether konnte von dem Reaktionsgemisch abdestilliert und in einer Ausbeute von 94,3% gewonnen werden. Das borfluorwasserstoffsaure N-Aethylpyridin, das in quantitativer Ausbeute erhalten wurde, bildet eine farblose, schön kristallisierte Verbindung. Ihre Konstitution wurde durch Oxydation zu dem bekannten N-Aethyl-α-pyridon von der Formel



mit Natronlauge und Kaliumferricyanid bewiesen.

Auch Malonester und Acetessigester lassen sich mit dem Triäthyloxoniumborfluorid äthylieren. Die Aethylierung verläuft am glattesten bei der Einwirkung des Triäthyloxoniumborfluorids auf die alkoholische Lösung des Natriumacetessigesters und Natriummalonesters. Die Ausbeuten an Aethylacetessigester und Aethylmalonester sind nicht sonderlich gut und betragen nur 46,7% bezw. 35,8% der Theorie.

Im Hinblick auf die bisher vergeblichen Versuche zur Anlagerung von Jodäthyl an Aether zum Triäthyloxoniumjodid versuchte ich diese Verbindung durch Umsetzung des Triäthyloxoniumborfluorids mit Natriumjodid herzustellen. Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass ich eine acetonische Lösung des Natriumjodids unter Eiskühlung und Rühren zu einer acetonischen Lösung des Triäthyloxoniumborfluorids zufliessen liess. Die Umsetzung vollzieht sich unter lebhafter Wärmeentwicklung

und unter Abscheidung des in Aceton schwer löslichen Natriumborfluorids. Letzteres wurde unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, und die Acetonlösung, die sich durch Jodausscheidung gelb gefärbt hatte, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Hierbei verflüchtigt sich mit dem Aceton das Jodäthyl, das in einer Ausbeute von 86,2 % d. Th. erhalten wurde. Es scheint danach, dass das Triäthyloxoniumjodid nicht beständig ist, sondern sofort in Aether und Jodäthyl verfällt:

$$[(C_2H_5)_3O]J \rightarrow (C_2H_5)_2O + C_2H_5J.$$

Es ist danach verständlich, dass es bisher nicht gelungen ist, das Triäthyloxoniumjodid aus diesen Komponenten zu erhalten. Die Borfluorwasserstoffsäure scheint danach ganz besonders geeignet zur Herstellung der tertiären Oxoniumsalze zu sein, wie ja schon von Wilke-Dörfurt die besondere Stabilität und Kristallisationsneigung der borfluorwasserstoffsauren Salze organischer Basen nachgewiesen wurde[1]).

Bei einem Versuch, Borfluoridätherat mit Epichlorhydrin in Toluollösung bei Abwesenheit von Aether umzusetzen, wurde beobachtet, dass das zunächst sich bildende Triäthyloxoniumborfluorid beim Zusatz von weiteren Mengen Epichlorhydrin mit der Zeit in Lösung ging. Zur Aufklärung dieser Erscheinung wurde die Einwirkung von Epichlorhydrin auf das Triäthyloxoniumborfluorid in Benzollösung untersucht. Es stellte sich hierbei heraus, dass das Epichlorhydrin durch das Triäthyloxoniumborfluorid zu einem Gemisch hochmolekularer Verbindungen polymerisiert wird. Hierbei scheint das Triäthyloxoniumborfluorid nicht ausschliesslich katalytisch zu wirken, da es bei einer hinreichenden Menge von Epichlorhydrin, etwa 64 Mol. Epichlorhydrin auf 1 Mol. Triäthyloxoniumborfluorid, schliesslich vollständig verschwindet. Das erhaltene Reaktionsprodukt bildet ein sehr dickflüssiges, schwach gelbliches Oel von der Zusammensetzung und etwa dem 5—6fachen Molekulargewicht des Epichlorhydrins. Die Substanz ist auch im

1) B. 60, 115 (1927).

Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Auf eine weitere Untersuchung des Hochpolymeren wurde verzichtet.

In der vorstehenden Arbeit wurde gezeigt, dass entgegen der bisherigen Annahme tertiäre Oxoniumsalze existenzfähig sind, die inbezug auf ihren salzartigen Charakter den quartären Ammoniumsalzen und den tertiären Sulfoniumsalzen entsprechen, sich aber von diesen durch eine weit grössere Reaktionsfähigkeit unterscheiden.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Borfluorid-diäthyläther auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Diäthyläther.

In einem gut getrockneten Wittschen Kolben werden 56,8 g Borfluoridätherat (4/10 Mol.) vom Kp_{13} 47° in 125 ccm = 88,8 g abs. Aether (1,2 Mol.) gelöst. Unter Rühren werden innerhalb einer Stunde 27,8 g Epichlorhydrin (3/10 Mol.) vom Kp 117° zugetropft. Um Luftfeuchtigkeit möglichst auszuschliessen, sind Rückflusskühler und Tropftrichter mit Chlorcalciumröhren versehen. Durch zeitweises Kühlen mit Eiswasser wird die Temperatur auf 20—25° gehalten. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen Epichlorhydrin trübt sich das Reaktionsgemisch. Beim weiteren Zutropfen scheidet sich immer mehr einer weissen, zähen Substanz aus. Nachdem alles Epichlorhydrin zugegeben ist, wird noch 1 Stunde nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann ist der Niederschlag zu einer kristallinen Verbindung erstarrt und hat sich gut abgesetzt.

Zersetzung ohne Trennung der Reaktionsprodukte.

Das gesamte Reaktionsgemisch wird mit wässeriger Sodalösung zersetzt. Unter Kühlung mit Eis-Salz werden zu dem Reaktionsgemisch 350 ccm 2/n Sodalösung im Laufe $^1/_2$ Stunde zugetropft. Hierbei geht der Niederschlag in Lösung. Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt und der wässerige Rückstand noch einmal ausgeäthert.

Zur Isolierung des entstandenen Aethylalkohols werden von der wässerigen Lösung ungefähr 100 ccm abdestilliert und unter Eis-Salz-Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Der sich abscheidende Aethylalkohol wird abgetrennt und die Kaliumcarbonatlösung noch einmal mit wenig Aether ausgeschüttelt. Durch vorsichtige Fraktionierung mit Hilfe einer Widmerspirale

werden 8,9 g Aethylalkohol vom Kp 77,5—79°, das sind 64,4% der Theorie, erhalten.

Die bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches erhaltene ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt ein Rückstand von 33,6 g. Dieser wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei wurden 30 g einer bei 72—74° unter 13,5 mm siedenden, farblosen Flüssigkeit von ätherischem Geruch erhalten. Dieselbe erwies sich durch ihre Eigenschaften als α-Chlorhydrin-mono-äthyläther von der Formel

$$CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5;\ d_4^{15} = 1{,}115.$$

Hydroxylbestimmung.

0,1759 g Sbst.: 31,8 ccm CH_4 bei 22° und 755 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,54) Ber.: OH 12,3% Gef.: OH 12,4.%

Zum Vergleich wurde der α-Chlorhydrin-mono-äthyläther nach den Angaben von Fourneau und Ribas[1]) durch Anlagerung von Aethylalkohol an Epichlorhydrin dargestellt. An diesem Produkt wurden folgende physikalische Eigenschaften beobachtet: $Kp_{14,5}$ 76°, $d_4^{15} = 1{,}111$.

Um zu prüfen, ob der bei der Einwirkung von Borfluorid-ätherat auf Epichlorhydrin erhaltene α-Chlorhydrin-mono-äthyläther neben dem α-Aether den isomeren β-Aether enthält, wurde der erhaltene Aether mit wasserfreiem, pulverisiertem Chlorcalcium behandelt unter der Voraussetzung, dass hierbei der eine primäre Alkoholgruppe enthaltene β-Aether leichter reagiert als der α-Aether mit sekundärer Alkoholgruppe. 6,93 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther werden mit 1,4 g geglühtem Chlorcalcium innig vermischt. Die Temperatur stieg langsam von 13,5° auf 30° an. Nach dreitägigem Stehenlassen wird das Reaktionsgemisch in 20 ccm abs. Aether aufgeschlämmt, gut durchgeschüttelt und unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt und dreimal mit abs. Aether gewaschen. Das Chlorcalcium hatte 2,1 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther aufgenommen. Es wurde

1) Bull. Soc. Chin. de France (4) 39, 1584 (1926).

mit 15 ccm Wasser zersetzt, ausgeäthert und destilliert; Kp_{11} 70°, $d_4^{15} = 1{,}111$. Die ätherische Lösung wurde ebenfalls destilliert. $Kp_{11{,}5}$ 71°, $d_4^{15} = 1{,}115$. Da der Dichteunterschied so gering ist, und die Hauptmenge mit dem Chlorcalcium keine Additionsverbindung gab, ist anzunehmen, dass das Reaktionsprodukt einheitlich ist und reinen α-Chlor-hydrin-α'-äthyläther darstellt.

Acetylierung des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers.

Zur Acetylierung werden 12 g Acetylchlorid (1,5 Moleküle) innerhalb 15 Minuten zu 13,8 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther (1 Molekül) zugetropft. Unter starker Wärme- und Salzsäureentwicklung tritt die Reaktion sofort ein. Zur vollständigen Umsetzung wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der Destillation geht zuerst das Acetylchlorid (Kp 50°, 3,2 g) über. Der Rückstand (16,8 g) wird im Vakuum destilliert. Bei einem Kp_{12} 86,5- 88° gingen 16,3 g über, das entspricht einer Ausbeute von 90,1% der Acetylverbindung. Diese ist eine farblose Flüssigkeit von einem blumigen Geruch; $d_4^{15} = 1{,}102$.

Einwirkung von Borfluorid-di-äthyläther auf Epichlorhydrin.

Getrennte Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus zwischen Borfluoridätherat und Epichlorhydrin wurde die ätherische Lösung und der Niederschlag für sich aufgearbeitet. Nach dem Stehenlassen des Reaktionsgemisches über Nacht wurde die ätherische Lösung mit einer Tauchnutsche, die durch den mittleren Tubus eingeführt wird, abgesaugt, die beiden anderen Stutzen sind mit Gummistopfen verschlossen. Damit keine Feuchtigkeit eindringen kann, befindet sich zwischen Apparatur und Wasserstrahlpumpe ein U-Rohr mit Aetznatron und eins mit Chlorcalcium. Der feste Rückstand wird noch zweimal mit abs. Aether gut durchgeschüttelt, jedesmal abgesaugt und der Aether mit der ätheri-

schen Lösung vereinigt. Zur Reinigung wird der Niederschlag dreimal mit je 50 ccm eines Gemisches von trocknem Nitrobenzol und abs. Aether im Verhältnis 1 : 1 gewaschen, dann noch dreimal mit abs. Aether zur Entfernung des Nitrobenzols. Die letzten Reste des Aethers werden durch Evakuieren entfernt. Da das Nitrobenzol nur sehr schwer zu entfernen ist, wurde später mit einem Gemisch von Methylenchlorid-Aether im Verhältnis 1 : 5 gewaschen. Erhalten wurden 53 g Triäthyloxoniumborfluorid; dies entspricht einer Ausbeute von 93,1% der Theorie. Die genauere Beschreibung und die Reaktionen des Triäthyloxoniumborfluorids folgen im zweiten Abschnitt des experimentellen Teiles.

Die vereinigten ätherischen Lösungen werden der Destillation unterworfen. Nach dem Abdampfen des Aethers bleiben 39,3 g zurück. Diese werden der fraktionierten Destillation im Vakuum bezw. Hochvakuum unterworfen. Erhalten wurden folgende Fraktionen:

Fraktion	1.	Kp_{14}	84— 93°	6,7 g
„	2.	$Kp_{0,05}$	142—146°	3,2 g
„	3.	$Kp_{0,04-0,07}$	146—154°	25,1 g
			Rückstand	3,5 g

Die Fraktionen 2 und 3 bestehen aus dem neutralen Borsäureester des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} & CH_2Cl \\ C_2H_5O\cdot CH_2 & \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O-\right)_3 B.$$

Aus der nitrobenzol-ätherischen Waschflüssigkeit wurden noch 2,9 g desselben Esters vom $Kp_{0,4}$ 164° erhalten, sodass die Gesamtausbeute an Borsäureester 31,2 g beträgt, was 74% der Theorie entspricht. Der Borsäureester stellt eine farblose, viscose, stark hygroskopische Flüssigkeit vom Kp_{12} 210—216° dar; $d_4^{22} = 1{,}148$.

1,1878 g Sbst.: 28,2 ccm n/10 KOH —— 0,28902 g Sbst.: 0,2953 g AgCl.

$C_{15}H_{30}O_6Cl_3B$ (423,42). Ber.: B 2,55% Cl 25,1%.
Gef.: B 2,57% Cl 25,2%.

20 g des Borsäureesters werden mit 100 ccm 2/n Sodalösung zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Aethers bleiben 18,3 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther zurück, die einheitlich beim Kp_{13} 73—74° übergehen. Das entspricht einer Ausbeute von 91,5%.

Zum Vergleich wurde der Borsäureester aus Borsäureanhydrid und α-Chlorhydrin-mono-äthyläther dargestellt. In 13,8 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther, der durch Anlagerung von Aethylalkohol an Epichlorhydrin erhalten worden war, wurden 1,2 g Borsäureanhydrid aufgeschlämmt. Durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 100° bei einem Druck von 100 mm wurde das Reaktionswasser entfernt und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Dabei wurden 9,6 g des Borsäureesters (67,5% Ausbeute) vom $Kp_{0,5}$ 163—165° erhalten; $d_4^{22} = 1{,}156$.

Die Fraktion 1 vom Kp_{14} 84—93° war braun gefärbt und erstarrte schon während der Destillation zum grössten Teil zu tafelförmigen Blättchen. Die Kristalle werden abzentrifugiert und zur Reinigung dreimal mit abs. Toluol in der Zentrifuge gewaschen. Zur Entfernung des Toluols wird diese Manipulation noch dreimal mit abs. Petroläther (30—50°) wiederholt. Die erhaltenen Kristalle werden im Exsiccator über Phosphorpentoxyd, Aetzkali und A-Kohle im Vakuum getrocknet; erhalten 5,5 g. Die farblosen Kristalle erwiesen sich als die Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers. Sie ist in Aether und Dioxan löslich und lässt sich aus Toluol, Benzol und Anisol umkristallisieren. Aus Toluol kristallisiert sie in Prismen mit Bipyramiden. Sowohl beim Umkristallisieren als auch beim Destillieren zersetzt sie sich zum Teil. Sie schmilzt bei 108° unter Zersetzung und siedet bezw. sublimiert bei 90° unter 13 mm Druck.

0,1457 g bezw. 0,1612 g Sbst.: 0,1580 g bezw. 0,1746 g CO_2; 0,0776 g bezw. 0,0808 g H_2O —— 0,2934 g bezw. 0,3208 g Sbst.: 1,1144 g bezw. 1,2248 g PbClF.

$C_5H_{11}O_2ClBF_3$ (206,36). Ber.: C 29,10% H 5,35% F 27,63%
Gef.: C 29,57% H 5,96% F 27,56%
C 29,45% H 5,61% F 27,72%

1,7 g der reinen Borfluoridverbindung werden mit 10 ccm 2/n Sodalösung zersetzt, ausgeäthert und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Hierbei wurden 0,9 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther vom Kp_{12} 72° erhalten.

0,1398 g Sbst.: 24,8 ccm CH_4 bei 19° 748 mm.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,54). Ber.: OH 12,3%. Gef.: OH 12,1%.

Zum Vergleich wurde die Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers durch Einwirkung der beiden Komponenten aufeinander dargestellt. 13,8 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther werden in 30 ccm Toluol gelöst und unter Eis-Salz-Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Die kristalline Borfluoridverbindung fällt sofort aus. Aufgenommen wurden 7,3 g statt der berechneten Menge 6,7 g (Molverhältnis 1:1). Gereinigt nach der oben beschriebenen Methode schmilzt sie bei 107,5° ebenfalls unter Zersetzung. Ihr Siedepunkt wie ihre Kristallformen sind dieselben wie die oben angegebenen.

Für die Erklärung des Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Borfluoridätherat mit Epichlorhydrin war die Feststellung von Wichtigkeit, ob sich die Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-di-äthyläthers mit Borfluoridätherat umsetzt. Wie im theoretischen Teil schon auseinandergesetzt worden ist, ist dies nicht der Fall. Um dies zu beweisen, wurden 8,4 g des α-Chlorhydrin-di-äthyläthers, dessen Darstellung später beschrieben wird, unter Eis-Salz-Kühlung mit Borfluorid gesättigt. Dabei wird die Substanz zähflüssiger und färbt sich schwach gelb. Aufgenommen wurden 6,8 g Borfluorid, entsprechend 2 Mol. Borfluorid auf 1 Mol α-Chlorhydrin-di-äthyläther. Zur Herstellung der Molekülverbindung 1:1 werden zu der stark rauchenden Verbindung unter Eis-Salz-Kühlung noch 8,4 g des α-Chlorhydrin-di-äthyläthers hinzugegeben. Bei der Destillation im Vakuum spaltet die Borfluoridverbindung das gesamte Borfluorid wieder ab. 5,3 g dieser Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-di-äthyläthers (1 Molekül) werden mit 3,2 g Borfluoridätherat (1 Molekül) und 3,35 g Aether (2 Moleküle) im Bombenrohr eingeschmolzen. Nach 28 Tagen wurde das Gemisch mit 25 ccm 2/n Sodalösung zersetzt. Bei der Aufarbeitung wurden 3 g unveränderter α-Chlorhydrin-di-

äthyläther vom Kp_{16} 71—72° zurückgewonnen. Es hatte sich kein α-Chlorhydrin-mono-äthyläther gebildet, da mit Grignardreagens keine Gasentwicklung eintrat.

Einwirkung von Borfluorid-di-methyläther auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Dimethyläther.

Die für diesen Versuch verwendete Apparatur bestand aus einem zylindrischen Gefäss von 750 ccm Fassungsvermögen, dem Durchmesser von 8 cm und der Länge von 31 cm. Auf das Gefäss ist mittels eines Gummistopfens ein dreiteiliger Anschütz-Aufsatz aufgesetzt. Das mittlere Rohr trägt eingeschmolzen einen Quecksilberrührverschluss. Auf der einen Seite befindet sich ein Tropftrichter, während der andere Tubus mit einer Glasspirale, die in Eis-Salz-Mischung steht und als Rückflusskühler dient, versehen ist. Das ganze Reaktionsgefäss wird in einem grossen Dewargefäss mit Aether-Kohlensäure gekühlt. Die Temperatur in dem Dewargefäss wird durch langsames Eintragen von fester Kohlensäure auf —35° gehalten. Bei dieser Temperatur werden in 150 ccm = 90 g Dimethyläther (ca 2 Mole) 45.6 g Borfluoriddimethyläther (4/10 Mol.) vom Kp_{37} 65° gelöst.

In 35 Minuten werden zu dieser Lösung 27,8 g Epichlorhydrin (3/10 Mol.) zugetropft. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich eine zähe, weisse Masse aus. Nach $2^1/_2$ stündigem Stehenlassen wird der überstehende Aether mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt, wobei die Saugflasche ebenfalls in Aether-Kohlensäure steht. Der Niederschlag wird zweimal mit abs.

Anm. Der Dimethyläther wird durch Erhitzen von Methylalkohol (1 Mol.) mit konz. Schwefelsäure (2 Mol.) auf 140° dargestellt. Er wird in konz. Schwefelsäure aufgefangen. Zu dieser schwefelsauren Lösung gibt man tropfenweise das gleiche Volumen Wasser hinzu. Dabei destilliert der Dimethyläther, der durch Leiten durch eine Waschflasche mit 30%iger Natronlauge, durch ein Aetznatron- und Chlorcalcium-Rohr gereinigt und getrocknet wird, ab. Er wird durch Kühlen mit Aether-Kohlensäure kondensiert. Die Borfluoridverbindung des Dimethyläthers wird durch Sättigen des Dimethyläthers mit Borfluorid unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure dargestellt und anschliessend im Vakuum destilliert. Kp_{37} 65°.

Diäthyläther gewaschen und jedesmal mit der Tauchnutsche trocken gesaugt. Durch Evakuieren werden die letzten Reste Aether entfernt. Die Ausbeute an Trimethyloxoniumborfluorid, dessen Beschreibung ebenfalls im zweiten Abschnitt des experimentellen Teiles erfolgt, beträgt 43,5 g = 98,2%.

Die vereinigten ätherischen Lösungen werden langsam unter Feuchtigkeitsausschluss auf Zimmertemperatur gebracht. Dabei verdunstet der überschüssige Dimethyläther. Sollte sich hierbei die ätherische Lösung durch Abscheidung einer kleinen Menge Trimethyloxoniumborfluorids trüben, so wird sie nochmals mit der Tauchnutsche abgesaugt und dann destilliert. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleiben 38 g Rückstand übrig. Diese werden der fraktionierten Destillaiton im Vakuum bezw. Hochvakuum unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	1.	Kp_{18-26}	60— 94°	6,35 g
„	2.	Kp_2	150—160°	3,00 g
„	3.	Kp_2	160—162°	22,65 g
			Rückstand	3,40 g.

Die Fraktionen 2 und 3 bestehen aus dem neutralen Borsäureester des α-Chlorhydrin-mono-methyläthers von der Formel

$$\left(\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3O\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O.\!-\right)_3 B$$

Die Ausbeute berechnet sich zu 68,5% der Theorie. Der Ester ist eine farblose, stark hygroskopische Flüssigkeit von dem spez. Gewicht: $d_4^{15} = 1{,}205$.

0,4005 g bezw. 0,2700 g Sbst.: 10,4 bezw. 7,05 ccm n/10 NaOH —— 0,1208 g Sbst.: 0,1362 g AgCl.

$C_{12}H_{24}O_6Cl_3B$ (381,38). Ber.: B 2,84% Cl 27,93%
Gef.: B 2,81, 2,82% Cl 27,83%

11,5 g des neutralen Borsäureesters werden mit 50 ccm 2/n Sodalösung zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat geht der α-Chlorhydrin-mono-methyläther bei der Destillation einheitlich beim Kp_{12} 64—66° in einer Aus-

beute von 9,5 g = 86,6% der Theorie über. Er ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch; $d_4^{15} = 1{,}169$.

Zum Vergleich wurde der α-Chlorhydrin-mono-methyläther durch Anlagerung von Methylalkohol an Epichlorhydrin nach den Angaben von Fourneau und Ribas[1]) dargestellt. Hierbei hat es sich als zweckmässig erwiesen, zuerst den Methylalkohol mit der Schwefelsäure zu vermischen und dann erst das Epichlorhydrin unter Kühlung hinzuzufügen. Der in einer Ausbeute von 81,3% erhaltene α-Chlorhydrin-mono-methyläther siedet bei Kp_{12} 66—67° und besitzt das spez. Gewicht: $d_4^{15} = 1{,}170$.

Die Fraktion 1 (siehe oben) besteht zur Hauptsache aus der Borfluoridverbindung des α-Chlorhydrin-mono-methyläthers. Trotz zweimaliger Destillation wurde kein einheitlicher Siedepunkt erhalten. Das Destillat (4 g) wurde daher direkt mit 50 ccm 2/n Sodalösung zersetzt. Nach dem Ausäthern und Destillieren resultierten 2,7 g α-Chlorhydrinmonomethyläther vom Kp_{12} 64-66°.

0,1564 g Sbst.: 30,4 ccm CH_4 bei 16° 741 mm.
$C_4H_9O_2Cl$ (124,53). Ber.: OH 13,7%.
Gef.: OH 13,6%.

Einwirkung von Borfluoridanisol auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Anisol.

In 145 g Anisol wurden 38,1 g Borfluorid (1 Molekül) eingeleitet. Unter Rühren wurde in diese Lösung innerhalb von 5 Stunden 40,4 g Epichlorhydrin (1 Molekül) in 100 ccm Anisol bei einer Temperatur von 20—25° eingetropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich rot. Es wird mit 750 ccm 2/n Natronlauge zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurden die beiden Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand von 57 g wurden durch Destillation im Hochvakuum 3,1 g einer viscosen Substanz vom Kp_1 126—130° erhalten. Anscheinend liegt der α-Chlorhydrin-mono-phenyläther vor, dessen Siedepunkt in der Literatur mit Kp_{21} 170° angegeben wird. Es wurde versucht, den α-Chlorhydrin-mono-phenyläther

1) Bull. Soc. Chim. de France (4) 39, 1584 (1926).

durch Veresterung mit Bortrioxyd zu reinigen. Zu diesem Zweck wurde er 3 Stunden auf 100° bei einem Druck von 100 mm mit Bortrioxyd erhitzt; der leichter flüchtige Anteil wird im Hochvakuum abdestilliert und der stark viscose Borsäureester mit 2/n Sodalösung zersetzt. Nach der Destillation (Kp_2 127—130°) gaben die Analysen folgende Werte:

0,05017 g Sbst.: 0,10627 g CO_2; 0,02945 g H_2O —— 0,1656 g Sbst.: 18,2 ccm CH_4 bei 21° 743 mm.

$C_9H_{11}O_2Cl$ (186,55) Ber.: C 57,91% H 5,90% OH 9,1%
Gef.: C 57,77% H 6,56% OH 7,6%

Einwirkung von Borfluorid-diäthyläther auf Aethylenoxyd in Gegenwart von Diäthyläther.

Da bei Zimmertemperatur und auch bei 0° das Reaktionsgemisch vollkommen schwarz wird, wurde die Reaktion bei —80° durchgeführt. In der bei der Einwirkung von Borfluorid-dimethyläther auf Epichlorhydrin beschriebenen Apparatur (S. 24) werden 56,8 g Borfluorid-diäthyläther (4/10 Mol.) in 100 ccm = 71 g Diäthyläther gelöst und auf —80° abgekühlt. Innerhalb von 70 Minuten wurden unter Rühren 8,8 g Aethylenoxyd (2/10 Mol.), gelöst in 50 ccm Aether, eingetropft. Auch hier schied sich sofort eine zähe, weisse Masse aus, die auch nach längerem Stehen nicht kristallin wurde. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzt sich diese weisse, zähe Masse unter Dunkelfärbung. Der überstehende Aether wurde dekantiert. In der ätherischen Lösung war ausser unverändertem Borfluoridätherat (21,4 g = 37,7%) vom Kp_{15} 49—52° nichts enthalten. Die jetzt braune, zähe Masse wurde mit 100 ccm 2/n Natronauge unter Eis-Kühlung zersetzt und der Aethylalkohol und der Glykolmonoäthyläther mit Wasserdampt abgeblasen. Das Destillat wurde unter Eis-Salz-Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und langsamem Abdestillieren des Aethers mit Hilfe einer Widmerspirale blieben 13,5 g zurück. Diese wurden destilliert. Erhalten wurden folgende Fraktionen:

Fraktion 1. Kp 78— 80° 3,8 g
„ 2. Kp 136—138° 6,0 g
Rückstand 2,5 g.

Fraktion 1 war reiner Aethylalkohol, während die 2. Fraktion aus Glykolmonoäthyläther bestand. Der Siedepunkt des Glykolmonoäthyläthers wird in der Literatur mit 135°, der des Glykoldiäthyläthers mit 123° angegeben. Die vorgenommene Hydroxylbestimmung ergab, dass reiner Glykolmonoäthyläther vorliegt.

0,1571 g Sbst.: 40,6 ccm CH_4 bei 19° 740 mm
$C_4H_{10}O_2$ (90,08). Ber.: OH 18,9%
Gef.: OH 18,3%

Die Ausbeute beträgt unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3O]BF_4 + \begin{matrix} CH_2\,O\,BF_2 \\ | \\ CH_2\,OC_2H_5 \end{matrix}$$

an Aethylalkohol 33%, an Glykolmonoäthyläther 30%.

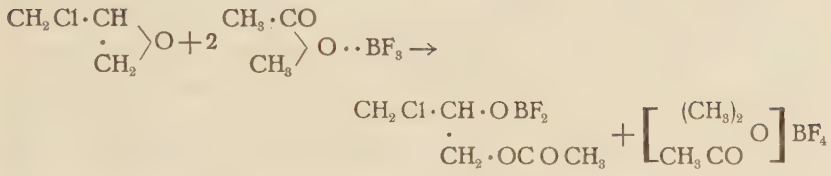
Einwirkung von Borfluoridessigester[1]) auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Essigester.

17,5 g der Borfluoridverbindung des Essigsäuremethylesters (2 Moleküle) vom Kp_{23} 52° werden in der auf Seite 18 beschriebenen Apparatur in 75 ccm Essigsäuremethylester gelöst. Innerhalb von 20 Minuten werden 5,7 g Epichlorhydrin (1 Mol.) eingetropft. Die Temperatur wird durch Kühlen mit Eiswasser auf 1—5° gehalten. Die Lösung bleibt vollkommen farblos und homogen. Nach zweistündigem Stehenlassen wird das gesamte Reaktionsgemisch mit 150 ccm gesättigter Natriumacetatlösung zersetzt, ausgeäthert und mit Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren der beiden Lösungsmittel blieben 7 g zurück, die bei Kp_{14} 114 bis 120° übergingen. Die Fraktion ging mit Schlieren über und bestand aus den beiden isomeren α-Chlorhydrin-mono-acetaten der Formel

$$\begin{matrix} CH_2\,Cl\cdot CHOH \\ | \\ CH_2\cdot O\,CO\,CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2\,Cl\cdot CH\,O\,CO\,CH_3 \\ | \\ CH_2\,OH \end{matrix}$$

1) Sugden, Journ. chem Soc. 1932 1492.

Unter Zugrundelegung der Gleichung



berechnet sich die Ausbeute zu 63% der Theorie.

0,03656 g bezw. 0,05100 g Sbst.: 0,05214 g bezw. 0,07270 g CO_2; 0,01932 g bezw. 0,02694 g H_2O —— 0,1477 g Sbst.: 22,8 ccm CH_4 bei 17° 742 mm.

$C_5H_9O_3Cl$ (152,53). Ber.: C 39,34% H 5,90% OH 11,1%.
Gef.: C 38,90% H 5,91% OH 10,8%.
C 38,88% H 5,91%.

Zum Vergleich wurde das α-Chlorhydrinmonoacetat durch Anlagerung von Eisessig an Epichlorhydrin nach den Angaben von Bigot[1]) hergestellt. 18,5 g Epichlorhydrin und 24 g Eisessig werden im Bombenrohr 6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Bombe in wenig Aether aufgenommen und mit Natriumbicarbonat durchgeschüttelt. In einer Ausbeute von 51% wurde wiederum ein Gemisch der beiden isomeren α-Chlorhydrinmonoacetate vom Kp_{12} 112—119° erhalten.

0,03089 g Sbst.: 0,04488 g CO_2; 0,01560 g H_2O.

$C_5H_9O_3Cl$ (152,53). Ber.: C 39,34% H 5,90%.
Gef.: C 39,62% H 5,65%.

Analog verläuft die Reaktion mit der Borfluoridverbindung des Essigsäureäthylesters. 39 g Borfluoridessigsäureäthylester (1 Molekül) vom Kp_{16} 52° werden in 100 ccm Essigsäureäthylester gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren lässt man innerhalb von 50 Minuten 23,2 g Epichlorhydrin (1 Molekül) zutropfen. Zu Beginn färbt sich das Reaktionsgemisch schwach gelb und wird während des Eintropfens weinrot. Die Lösung bleibt klar, es tritt kein Niederschlag auf. Sowohl beim Erhitzen auf 40° als auch beim Evakuieren auf 300 mm wurde kein Fluoräthyl

1) A. ch. (6) **22**, 489 (1891).

gefunden. Nach einstündigem Stehenlassen und Ueberschichten mit Aether wurde das Reaktionsgemisch mit 250 ccm gesättigter Natriumacetatlösung unter Eiskühlung zersetzt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Abtrennen mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel blieb ein Rückstand von 21,9 g. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum wurden 9,9 g eines Gemisches der α-Chlorhydrin-monoacetate vom Kp_{12} 112—119° erhalten. Da in diesem Falle ein Ueberschuss an Epichlorhydrin angewandt worden war, wurde im Rückstand eine reichliche Menge von polymerisiertem Epichlorhydrin gefunden.

Wird das Reaktionsgemisch nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureäthylesters im Hochvakuum destilliert oder 5 Stunden auf 120° erhitzt oder 16 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so erhält man sehr wenig oder gar kein α-Chlorhydrin-mono-acetat. Dagegen tritt eine neue Fraktion vom Kp_{15} 81—91° auf, die aber nicht einheitlich ist, und deren Konstitution ich nicht aufgeklärt habe. Die Analysen dieser Fraktion ergaben folgende Werte:

0,02900 g bezw. 0,03941 g Sbst.: 0,04446 g bezw. 0,06088 g CO_2; 0,01693 g bezw. 0,02344 g H_2O —— 0,1520 g Sbst.: 0,1618 g AgCl. Gef.: C 41,95% H 6,59% Cl 26,33%.
C 42,13% H 6,65%.

Tertiäre Oxoniumsalze.

Trimethyloxoniumborfluorid.

$[(CH_3)_3O]BF_4$.

Das Trimethyloxoniumborfluorid ist eine kristalline, weisse, hygroskopische Verbindung, die bei 124,5° unter Zersetzung schmilzt. Je reiner das Präparat ist, desto länger ist es haltbar. Das bei der Reaktion anfallende Trimethyloxoniumborfluorid ist nicht rein, sondern anscheinend mit dem primär entstehenden Difluorborsäureester

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_3O\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot O\,BF_2$$

verunreinigt. Jedenfalls ergeben die nur mit Aether oder mit Methylenchlorid gewaschenen Präparate einen zu niedrigen Fluorgehalt; gefunden wurden zwischen 40 und 49% statt 51,6% Fluor. Ausserdem erwies sich das Präparat als schwach chlorhaltig (1,5%). Es löst sich nur in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. In allen anderen organischen Lösungsmitteln ist es schwer bezw. nicht löslich. Eine Reinigung des Trimethyloxoniumborfluorids lässt sich nur erzielen, indem man es mit Nitrobenzol digeriert und 10 Stunden stehen lässt. Nach dem Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluss muss es sehr gut mit abs. Aether gewaschen werden, um das Nitrobenzol zu entfernen. Das Trimethyloxoniumborfluorid kann auch in der Weise gereinigt werden, dass man es in Nitrobenzol suspendiert und diese Suspension mit Schwefeldioxyd sättigt. Dabei geht das Trimethyloxoniumborfluorid in Lösung. Beim langsamen Absaugen des Schwefeldioxyds kristallisiert das Trimethyloxoniumborfluorid rein aus.

Bei den Fluorbestimmungen der Trialkyloxoniumborfluoridverbindungen zeigt es sich, dass das Bleichlorfluorid erst nach 1—1½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ausfällt, während Bortrifluoridverbindungen sofort einen sehr fein kristallinen Niederschlag geben[1]).

0,0921 g Sbst.: 0,1555 g CO_2; 0,1437 g H_2O —— 0,2208 g bezw. 0,2136 g Sbst.: 1,5588 g bezw. 1,5046 g PbClF.

$C_3H_9OBF_4$ (147,89). Ber.: C 24,34% H 6,11% F 51,63%.
Gef.: C 25,20% H 6,62% F 51,20%.
F 51,30%.

Triäthyloxoniumborfluorid.

$[(C_2H_5)_3O]BF_4$.

Auch das Triäthyloxoniumborfuorid ist eine weisse, kristalline, dem Ammoniumchlorid dem Aussehen nach ähnliche Substanz, die viel leichter löslich ist als das Trimethyloxoniumborfluorid. Ausser in Nitromethan und flüssigem Schwefel-

1) Fischer und Peisker, Ztschr. Analyt. Chem. 95, 225 (1933).

dioxyd löst es sich noch in Nitrobenzol, Chloroform, Methylenchlorid und Aceton. Die Acetonlösung ist aber nur kurze Zeit haltbar, da das Triäthyloxoniumborfluorid unter Dunkelfärbung mit dem Aceton reagiert. Ganz besonders leicht löslich ist es in flüssigem Schwefeldioxyd, sodass es erst beim vollständigen Verdunsten des Schwefeldioxyds wieder auskristallisiert. Das Triäthyloxoniumborfluorid löst sich auch in Acetonitril und Benzonitril in der Wärme, doch scheint hierbei eine Umsetzung mit den Nitrilen einzutreten. Zur Reindarstellung wird das Triäthyloxoniumborfluorid in Nitrobenzol gelöst und unter vorsichtigem Zusatz von Aether ausgefällt. Am zweckmässigsten ist es, die Nitrobenzollösung in ein Schlenk'sches Rohr zu bringen, das durch einen Tropftrichter verschlossen ist. Am seitlichen Ansatzrohr ist eine Glassinternutsche, die einen zweiten Tropftrichter trägt, und eine Saugflasche angeschlossen. Selbstverständlich muss die Apparatur gut getrocknet sein und durch Chlorcalciumröhren vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden Dann wird das Triäthyloxoniumborfluorid durch tropfenweises Zugeben von abs. Aether ausgefällt. Durch Kippen der Apparatur wird es auf die Glassinternutsche gebracht, scharf abgesaugt und 5—6mal mit abs. Aether gewaschen. Dann wird es im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, Aetzkali und A-Kohle getrocknet. Grössere Mengen lassen sich so schwer reinigen. Das Triäthyloxoniumborfluorid ist viel feuchtigkeitsempfindlicher als das Trimethyloxoniumborfluorid und zerfliesst sehr rasch an der Luft. Sein Schmelzpunkt liegt bei 69,5° ebenfalls unter Zersetzung. Beim äusserst vorsichtigen Ausfällen kristallisiert das Triäthyloxoniumborfluorid in sternförmig zusammengeballten Nadeln. Bei diesem tertiären Oxoniumsalz hängt die Haltbarkeit in viel stärkerem Masse von dem Reinheitsgrad ab als beim Trimethyloxoniumborfluorid. Unter Feuchtigkeitsausschluss eingeschmolzene reine Präparate zersetzen sich erst nach längerer Zeit, während weniger reine Präparate auch im zugeschmolzenen Rohr unter Flussäureabspaltung zu einer dunklen, halbfesten Masse zerfliessen. In Wasser löst sich das Triäthyloxoniumborfluorid infolge sofort eintretender Hydrolyse mit saurer Reaktion.

0,1723 g bezw. 0,1668 g Sbst.: 0,2342 g bezw. 0,2274 g CO_2; 0,1175 g bezw. 0,1154 g H_2O —— 0,3300 g bezw. 0,2568 g Sbst.: 1,8188 g bezw. 1,1454 g PbClF.

$C_6H_{15}OBF_4$ (189,94). Ber.: C 37,9% H 7,96% F 40,01%.
Gef.: C 37,1% H 7,70% F 40,04%.
C 37,2% H 7,74% F 40,29%.

Trockne Destillation des Triäthyloxoniumborfluorids.

Apparatur: Ein 150 ccm fassender Destillierkolben, dessen seitliches Ansatzrohr senkrecht gebogen ist, ist mit einem Saugröhrchen von 100 ccm Inhalt verbunden, das in Eis-Salzmischung steht. An das Saugröhrchen schliesst sich eine Tiefkühlvorlage an, die mit Aether-Kohlensäure gekühlt wird. Dann folgt über ein Aetznatronrohr ein mit Wasser beschickter Gasometer.

45,2 g Triäthyloxoniumborfluorid werden der Destillation mit nicht leuchtender Flamme unterworfen. Dabei geht die Hauptmenge bei 82—123° über. Es bleibt nur wenig verharzte Substanz (4,1 g) übrig. Ein Erwärmen des Aetznatronrohres fand nicht statt, ein Zeichen dafür, dass keine nennenswerten Mengen von Borfluorid bei der Zersetzung abgespalten wurden. In der mit Eis-Salz gekühlten Vorlage war eine braune Flüssigkeit, die sich als Borfluoridätherat vom Kp_{15} 51–53° erwies. Erhalten wurden 31,2 g, das entspricht 92,7% der Theorie. Die Ausbeute an Fluoräthyl, das sich in der Tiefkühlvorlage kondensiert hatte, betrug 7,7 g = 67,4%. Zur Reinigung wurde das Fluoräthyl noch einmal bei gewöhnlicher Temperatur überdestilliert.

Während der Destillation hatte sich ein Gas gebildet, das Bromwasser entfärbt, also aus Aethylen bestand. Aufgefangen wurden 800 ccm, was 1 g Aethylen entspricht. Das Triäthyloxoniumborfluorid wird also beim Erhitzen recht glatt im Sinne der Gleichung

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\cdots BF_3 + C_2H_5F$$

gespalten.

Darstellung des Triäthyloxoniumborfluorids aus Borfluoridätherat und Fluoräthyl.

Schmilzt man Borfluoridätherat und Fluoräthyl im Einschmelzrohr bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Aether ein, so lagert sich das Fluoräthyl an das Borfluoridätherat unter Bildung des Triäthyloxoniumborfluorids an. In einer Bombe wurden 3,4 g Fluoräthyl (1 Mol.) und 10,4 g Borfluoridätherat (1 Mol.) eingeschmolzen. Nach 19 Tagen wurde sie unter Kühlung mit Aether-Kohlensäure geöffnet. Dabei erstarrt der Inhalt der Bombe. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur verflüssigt sich der Inhalt unter Abgabe von Fluoräthyl. Zurückgewonnen wurden 1,8 g = 52,8% Fluoräthyl. Der Rückstand erstarrt im Gegensatz zu reinem Borfluoridätherat, das einen Erstarrungspunkt von -52^0 hat, bei -11^0. In einer zweiten Bombe, die ausser den oben angegebenen Mengen von Borfluoridätherat und Fluoräthyl noch 10,6 g abs. Aether (2 Moleküle) enthielt, begannen nach 3 Wochen sich farnkrautartig verzweigte Kristalle von Triäthyloxoniumborfluorid abzuscheiden, die sich im Laufe weiterer Wochen beständig vermehrten. Da die Reaktion anscheinend noch nicht zu Ende ist, wird der Inhalt der Bombe später aufgearbeitet.

Aethylierungen mit Hilfe des Triäthyloxoniumborfluorids.

Einwirkung des Wassers auf das Triäthyloxoniumborfluorid[1]).

Das Oxoniumsalz wird in einem 500 ccm fassenden Zweischliffkolben, der einen eingeschliffenen Tropftrichter und einen ebenfalls eingeschliffenen Rückflusskühler trägt, mit 2/n Sodalösung zersetzt. Um Verluste an Aether zu vermeiden, ist das obere Ende des Kühlers unter Verwendung von paraffiniertem Korkstopfen mit einer mit Aether-Kohlensäure gekühlten Tiefkühlvorlage verbunden. Am Ende der Tiefkühlvorlage befindet sich ein Chlorcalciumrohr. Bei jeder Destillation

1) Im Folgenden kurz Oxoniumsalz genannt.

ist am Ende der Apparatur ebenfalls eine Tiefkühlvorlage angebracht.

Zu 40,5 g des gereinigten und trocknen Oxoniumsalzes lässt man im Laufe von 15 Minuten 250 ccm 2/n Sodalösung unter Eiskühlung zutropfen. Unter Abscheidung von Aether und geringer Wärmeentwicklung tritt die Auflösung und damit Zersetzung ein. Der entstandene Aether wird abdestilliert. Von dem wässerigen Rückstand werden mit Hilfe einer Widmerspirale noch ungefähr 100 ccm übergetrieben. Das Destillat, das noch wenig Aether und den Aethylalkohol enthält, wird unter Eis-Salzkühlung vorsichtig mit Kaliumcarbonat gesättigt. Dabei scheidet sich der Aethylalkohol ab. Nach dem Trennen wird die alkoholische Schicht mit dem abdestillierten Aether und dem aus der Tiefkühlvorlage vereinigt, über wenig Kaliumcarbonat getrocknet und mit Hilfe einer Widmerspirale destilliert. Erhalten wurden 14,1 g Aether vom Kp 34—35° und 8,7 g Aethylalkohol vom Kp 77,5—79°. Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$[(C_2H_5)_3O]BF_4 \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + [BF_4]H$$

entspricht dies einer Ausbeute von 89,2% bezw. 89% der Theorie.

Aethylierung von Alkoholen.

Als Beispiel für die Aethylierung von Alkoholen wurde die Aethylierung des α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers zu dem sonst schwer zugänglichen α-Chlorhydrin-di-äthyläther ausgeführt. Zu 55 g des Oxoniumsalzes (1 Molekül) werden 42,5 g α-Chlorhydrin-mono-äthyläther (1 Molekül) zugegeben und unter Feuchtigkeitsausschluss 3 Tage stehen gelassen. Unter langsamer Auflösung des Oxoniumsalzes färbt sich die Lösung dunkel und raucht an der Luft unter Abgabe von Flussäure. Nach 3 Tagen wird das Reaktionsgemisch mit 50 g Natriumcarbonat in 400 ccm Wasser zersetzt, die Lösung ausgeäthert und der Aether über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers bleibt

ein Rückstand von 46,5 g, der bei Kp_{14} 69—70° übergeht und aus einem Gemisch des α-Chlorhydrindiäthyläthers und unverändertem α-Chlorhydrin-mono-äthyläther besteht. Zur Entfernung des unveränderten α-Chlorhydrin-mono-äthyläthers wird das Destillat auf eine Temperatur von 100° bei einem Druck von 100 mm mit 2 g Bortrioxyd 3 Stunden erhitzt; nach Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers wird der leichter flüchtige Anteil im Vakuum abdestilliert. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation verlief eine Bestimmung des aktiven Wasserstoffs negativ. Das erhaltene Produkt erwies sich als α-Chlorhydrin-di-äthyläther vom Kp_{14} 69,8—70,4°. Er ist eine farblose Flüssigkeit von acetalartigem Geruch und hat das spez. Gewicht $d_4^{19} = 1{,}026$ und den Brechungsindex $n_D^{22} = 1{,}4246$. Erhalten wurden 28,4 g, entsprechend 55% der Theorie.

0,04397 g bezw. 0,04859 g Sbst.: 0,08090 g bezw. 0,08949 g CO_2; 0,03542 g bezw. 0,03974 g H_2O.

$C_7H_{15}O_2Cl$ (166,58). Ber.: C 50,43% H 9,07%
Gef.: C 50,18% H 9,01%
C 50,24% H 9,15%

Aethylierung von Phenol und Phenolaten.

15 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden mit 7,44 g frisch destilliertem Phenol (1 Molekül) vermischt. Sofort nach dem Vermischen tritt unter starker Abkühlung Verflüssigung beider Reaktionsteilnehmer ein. Nach dreitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch, das Flussäure abgibt, mit 50 ccm 2/n Natronlauge zersetzt und ausgeäthert. Zur Entfernung des unveränderten Phenols wird die ätherische Lösung noch zweimal mit je 50 ccm 2/n Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Aethers bleibt ein Rückstand von 6,9 g, der bei Kp_{16} 67—68° siedet und sich als Phenetol erwies. Die Ausbeute an Phenetol beträgt 73% der Theorie. Ein zweiter

Ansatz mit den gleichen Mengen wurde 3 Tage lang im Thermostaten auf 35° erhitzt. Der Reaktionsverlauf und die Aufarbeitung waren die gleichen. Diesmal wurden 7,3 g Phenetol vom Kp_{16} 67—69° erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 77%.

Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man, wenn man anstelle des Phenols selbst Natriumphenolat nimmt. 11,3 g Aetznatron (1,15 Moleküle) werden in 15 ccm Wasser gelöst und zu der warmen Lösung 26 g frisch destilliertes Phenol (1,1 Mol.) zugegeben. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumphenolat ab. Nun wird so lange Wasser zugegeben, bis gerade alles in Lösung gegangen ist. Unter Eiskühlung wird das Oxoniumsalz (47,5 g, 1 Molekül) unter Rühren in kleinen Anteilen zugegeben. Infolge der starken Wärmeentwicklung stieg das Thermometer auf 33° an und sank trotz der Eiskühlung nur äusserst langsam. Nach 40 Minuten war alles Oxoniumsalz eingetragen. Das Phenetol scheidet sich sofort ab und wird nach dem Erkalten abgetrennt. Die wässerige Lösung wird ausgeäthert und die ätherische Lösung zweimal mit je 50 ccm 2/n Natronlauge durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Erhalten wurden nach der Destillation 27,8 g Phenetol vom Kp_{13} 61—63°, das entspricht einer Ausbeute von 91,1%.

Aethylierung von Säuren und Salzen.

Säuren werden ebenfalls leicht durch das Oxoniumsalz äthyliert. 49,5 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden in 15,7 g ausgefrorenem Eisessig (1 Molekül) gelöst. Die Lösung des Oxoniumsalzes erfolgt unter starker Abkühlung. Schon nach wenigen Minuten ist neben dem Geruch nach Flussäure der nach Essigester wahrnehmbar. Nach dreitägigem Stehenlassen wird das Reaktionsgemisch mit 100 ccm Wasser versetzt und mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert. Der Essigsäureäthylester wird in wenig Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die ätherische Lösung unter Verwendung einer Widmerspirale destilliert. Erhalten wurden

10,6 g Essigsäureäthylester vom Kp 72—76°. Die Ausbeute beträgt 46%.

Ebenso wie beim Phenol erhält man bessere Ausbeuten, wenn man statt der freien Säuren ihre Natriumsalze in wässeriger Lösung äthyliert. In eine Lösung von 10 g Aetznatron (2 Mol.) in 50 ccm Wasser werden 30,5 g Benzoesäure (2 Moleküle) gelöst. Auch hier wird gerade so viel Wasser zugegeben, bis alles gelöst ist. In die gesättigte Lösung von Natriumbenzoat wird das Oxoniumsalz (23,5 g, 1 Molekül) unter Rühren eingetragen. Es tritt keine Wärmetönung auf. Nach Zugabe ungefähr der Hälfte des Oxoniumsalzes werden zu der saueren Lösung 3 ccm 2/n Natronlauge zugegeben, und der Rest des Oxoniumsalzes eingetragen. Nach dem Eintragen wurde der Ester in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung der unveränderten Benzoesäure mit 100 ccm 2/n Sodalösung gut durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Ausbeute an Benzoesäureäthylester vom Kp_{13} 92—93,5° betrug 13,3 g, was 70,8% der Theorie entspricht.

Auch die Natriumsalze anorganischer Säuren werden von dem Oxoniumsalz leicht und in guter Ausbeute äthyliert, wie es der Versuch mit wässeriger Jodnatriumlösung zeigt. 28,2 g Jodnatrium (1,5 Moleküle) werden in möglichst wenig Wasser gelöst. Unter guter Eiskühlung wird das Oxoniumsalz (23,6 g, 1 Molekül) in kleinen Anteilen in die wässerige Jodnatriumlösung unter Rühren eingetragen. Im Gegensatz zu der Natriumbenzoatlösung tritt hier eine starke Wärmetönung auf. Es fällt ein weisser Niederschlag von Natriumborfluorid aus. Das sich sofort abscheidende Jodäthyl wird mit Wasserdampf abgeblasen und getrennt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wird es durch vorsichtige und langsame Destillation im 3-kugeligen Ladenburgkolben rektifiziert. Erhalten wurden 15 g Jodäthyl vom Kp 70—72,5°, was einer Ausbeute von 77% entspricht.

Einwirkung von Ammoniak auf das Oxoniumsalz.

In einem Zweischliffkolben werden 50 g Oxoniumsalz in 100 ccm abs. Aether aufgeschlämmt. Dann leitet man einen

langsamen Strom von Ammoniak ein, der durch ein Natronkalk- und ein Aetznatronrohr getrocknet wird. Bei nur schwacher Reaktionswärme vermehrt sich der Niederschlag. Nach 20 Minuten verflüssigt sich das Oxoniumsalz, um nach einer weiteren halben Stunde wieder zu erstarren. Das Verflüssigen wiederholt sich nach $1^1/_2$ Stunden; dann erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer sehr festen, kompakten Masse. Nach fünfstündigem Durchleiten wird die Lösung unter guter Eis-Salzkühlung mit 40%iger wässeriger Natronlauge stark alkalisch gemacht und die Amine mit Wasserdampf abgeblasen. Sie werden in Salzsäure (100 ccm 1 : 1) aufgefangen. Das salzsaure Destillat wird auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Es bleiben 29,8 g zurück. Der Rückstand wird zweimal mit je 100 ccm abs. Aethylalkohol ausgezogen; dabei gingen 11,4 g in Lösung. Nach dem Abdestillieren des Aethylalkohols wurde der Rückstand (11,4 g) in 7 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung lässt man auf Aetznatron tropfen und destilliert die Aethylamine über, wobei die Vorlage in Eis-Salsmischung steht und durch ein Natronkalkrohr verschlossen ist. Um das Destillat wasserfrei zu erhalten, wird es über Aetzkali destilliert. Dabei ging nur sehr wenig unterhalb 67° über. Die Hauptmenge (5,8 g) destillierte bei 67—77° über.

Aequivalentgewichtsbestimmung:

0,1326 g Sbst.: 13,60 ccm n/10 HCl.

$C_4H_{11}N$. Aequiv. Ber.: 73,1.

$C_6H_{15}N$. „ „ 103,13.

„ Gef.: 97,5.

Das Gemisch bestand also aus 18,8% Diäthylamin und 81,2% Triäthylamin.

Bei einem zweiten Ansatz wurde flüssiges Ammoniak mit dem Oxoniumsalz bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht. Ueber 47,5 g Oxoniumsalz (1 Molekül), das sich in einem Einschmelzrohr befand, wurden 4,9 g Ammoniak (1,1 Moleküle) verflüssigt. Nach dem Zuschmelzen blieb das Rohr 6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der Inhalt verfärbte sich kaum und war fest zusammengebackt. Zersetzt wurde er mit

40 g Aetznatron in 100 ccm Wasser, und zwar wurde das Salzgemisch unter Eis-Salzkühlung in die Lauge eingetragen. Die Amine scheiden sich ölig auf dem Wasser ab, werden mit Wasserdampf abgeblasen und in 100 ccm Salzsäure 1 : 1 aufgefangen. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad blieben 17,35 g der salzsauren Salze zurück. Bei der Extraktion mit Aethylalkohol gingen 12,75 g in Lösung. Die weitere Aufarbeitung war die gleiche, wie oben angegeben. Erhalten wurden 6,4 g Amine vom Kp 20—90°. Etwa 1 g siedete unterhalb 56° und stellt das Aethylamin dar, während die Hauptmenge bei 56—90° übergeht und aus einem Gemisch von Di- und Triäthylamin besteht.

Aequivalentgewichtsbestimmung:

0,1281 g Sbst: 14,85 ccm n/10 HCl. Gef.: 86,2.

Aus der alkalischen Lösung wird nach dem Ansäuren mit Salzsäure auf Zusatz von Kaliumferrocyanid eine kleine Menge quartäres Ammoniumsalz ausgefällt, das jedoch nicht weiter identifiziert wurde.

Einwirkung von Pyridin auf das Oxoniumsalz.

Die Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin wurde möglichst quantitativ durchgeführt, weil die Reaktion für die Zusammensetzung und Konstitution des Oxoniumsalzes von ausschlaggebender Bedeutung ist. Unter denselben Vorsichtsmassregeln und in derselben Apparatur, wie bei der Zersetzung mit Sodalösung (S. 34) angegeben, wird die Umsetzung des Oxoniumsalzes mit Pyridin ausgeführt. 18,7 g durch nacheinanderfolgendes Erhitzen über Aetzkali und Calciumspäne getrocknetes Pyridin (1,1 Moleküle) lässt man im Laufe einer Stunde unter Eiskühlung auf 40,7 g Oxoniumsalz (1 Molekül) tropfen. Unter starker Wärmeentwicklung setzt sofort eine heftige Reaktion ein. Dabei geht das Oxoniumsalz in Lösung, und es fällt ein weisser Niederschlag aus. Nach einstündigem Stehenlassen wird der bei der Reaktion entstandene Aether abdestilliert, und der Rückstand mit 50 ccm abs. Toluol digeriert.

Der Rest des Aethers und ungefähr 20 ccm Toluol werden nun übergetrieben, und mit dem abdestillierten Aether und dem der Tiefkühlvorlage vereinigt. Nach kurzem Trocknen über Kaliumcarbonat wird der Aether mit Hilfe einer Widmerspirale rektifiziert. Erhalten wurden 14,9 g Aether vom Kp 34,5—36° gleich 94,3% der Theorie.

Der Rückstand wird mit der Tauchnutsche trocken gesaugt und einmal mit abs. Aether gewaschen. Nach Absaugen des Aethers wird die kristalline Verbindung durch Evakuieren von den letzten Resten Aether befreit. Erhalten wurden 41,3 g des borfluorwasserstoffsauren N-Aethylpyridins, das entspricht einer Ausbeute von 99%. Das Salz löst sich ohne Zersetzung in Wasser auf. Aus Nitrobenzol und Nitromethan lässt es sich gut umkristallisieren, doch bildet es leicht übersättigte Lösungen. Es kristallisiert in rautenförmigen Blättchen vom FP 58,5 bis 59,5°. In allen andern gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer- bezw. unlöslich. Ein Versuch, das quartäre Pyridiniumsalz durch trockne Destillation ähnlich wie das Oxoniumsalz in Borfluoridpyridin und Fluoräthyl zu spalten, verlief negativ. Es wurde beim Erhitzen kein Fluoräthyl abgespalten.

0,1091 g Sbst.: 0,1739 g CO_2; 0,0489 g H_2O —— 0,1851 g Sbst.: 0,9845 g PbClF.

$C_7H_{10}NBF_4$ (194,9). Ber.: C 43,1% H 5,18% F 39,0%.
Gef.: C 43,46% H 5,02% F 38,63%.

Oxydation des borfluorwasserstoffsauren N-Aethylpyridins zum N-Aethyl-α-pyridon.

Nach den Angaben von Decker und Kaufmann[1]) werden 330 g Kaliumferricyanid (1 Molekül) in 1200 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 98 g des Pyridinsalzes (½ Molekül) in 100 ccm Wasser. Unter Rühren und unter Eiskühlung lässt man nach Ueberschichten mit Benzol 80 g Aetznatron (2 Mol.) in 80 ccm Wasser zufliessen. Das Reaktionsgemisch wird mit

1) J. prakt. Chem. (2) 84, 435 (1911).

Kaliumcarbonat unter Eiskühlung gesättigt und wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung ist gelb gefärbt und wird erst über Kaliumcarbonat und dann über Aetzkali getrocknet. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Widmerspirale abdestilliert. Der Rückstand (38,5 g) wird der Vakuumdestillation unterworfen. Erhalten wurden 34,4 g N-Aethyl-α-pyridon vom Kp_{13} 124 bis 125°, entsprechend 57% der Theorie. Es ist wasserlöslich, riecht nur sehr schwach und ist gelb gefärbt, wird aber, selbst eingeschmolzen, sehr bald rot. Das Quecksilberchlorid-Doppelsalz schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 110 — 112°; Pechmann[1]) gibt 112° an.

Aethylierung von Acetessigester.

Freier Acetessigester reagiert zwar mit dem Oxoniumsalz, jedoch konnten einheitliche Produkte nicht erhalten werden. Eine Aethylierung hingegen findet statt, wenn man statt des Acetessigesters die Natriumverbindung desselben nimmt. In 50 ccm abs. Alkohol werden 2,9 g Natrium (1 Atom) gelöst. Zu der Natriumalkoholatlösung gibt man 16,3 g Acetessigester (1 Molekül). Nach einstündigem Stehenlassen trägt man in die Lösung von Natriumacetessigester unter Rühren innerhalb von 20 Minuten 23,8 g Oxoniumsalz (1 Molekül) in kleinen Anteilen ein. Wegen der starken Reaktionswärme muss mit Eiswasser gekühlt werden. Sofort fällt ein Niederschlag von Natriumborfluorid aus. Das Reaktionsgemisch reagiert, nachdem das Oxoniumsalz eingetragen ist, schwach alkalisch. Der Aethylalkohol wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm n-Schwefelsäure aufgenommen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Da durch Destillation Acetessigester nicht von dem Aethylacetessigester getrennt werden kann, wird das Destillat, das den $Kp_{12,5}$ 75 – 85° hatte, in Aether aufgenommen und mit 10 ccm 2/n Ammoniak zur Entfernung des Acetessigesters durchge-

1) B. **24**, 3149 (1891).

schüttelt[1]). Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 9,2 g Aethylacetessigester vom $Kp_{13,5}$ 82—84° erhalten, was einer Ausbeute von 46,7% entspricht.

Aethylierung von Malonester.

Analog verhält sich der Malonsäurediäthylester. Auch hier muss man die Natriumverbindung des Esters nehmen, da der reine Ester in der Kälte überhaupt nicht mit dem Oxoniumsalz reagiert. In 50 ccm abs. Alkohol werden 2,9 g Natrium (1 Atom) gelöst und 20 g Malonester (1 Molekül) zugegeben. Die ausfallende Natriumverbindung des Esters wird durch Zusatz von weiteren 30 ccm Alkohol wieder in Lösung gebracht. In diese Lösung trägt man innerhalb von 20 Minuten unter Rühren 23,8 g Oxoniumsalz (1 Molekül) ein. Die auftretende Reaktionswärme ist viel geringer als beim vorigen Versuch, sodass sich eine Kühlung erübrigt. Nach beendeter Reaktion reagiert die Lösung neutral. Der Alkohol wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand in 100 ccm n-Schwefelsäure aufgenommen, ausgeäthert und mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. Malonester und Aethylmalonester können durch Destillation nicht getrennt werden; deshalb werden die beiden Ester verseift und zur Essigsäure bezw. Buttersäure decarboxyliert. Zur Verseifung werden 15 g Aetzkali in 12 ccm Wasser gelöst. Zu der alkalischen Lösung gibt man das Gemisch der beiden Ester. Unter starker Selbsterwärmung tritt die Verseifung ein. Um unverseiften Ester zu entfernen, wird einmal ausgeäthert. Der wässerige Rückstand wird mit Salzsäure 1 : 1 congosauer gemacht und mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Rückstand durch einstündiges Erhitzen auf 180° decarboxyliert. Bei der darauffolgenden Destillation wurden 3,9 g n-Buttersäure vom Kp 163—165° erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 35,8% der Theorie.

---

1) Michael, B. 38, 2093 (1905).

Versuch zur Darstellung des Triäthyloxoniumjodids.

47,5 g Oxoniumsalz (1 Molekül) werden in möglichst wenig Aceton gelöst (ungefähr 80 ccm). Die Lösung muss schnell weiter verarbeitet werden, da das Oxoniumsalz mit dem Aceton unter Dunkelfärbung reagiert. Zu der frisch bereiteten Lösung lässt man im Laufe von 35 Minuten eine Lösung von 40 g Jodnatrium (1,1 Moleküle) in 150 ccm Aceton hinzutropfen. Infolge der starken Reaktionswärme steigt die Temperatur trotz Eiskühlung auf 14° an. Während des Eintropfens fällt ein weisser Niederschlag von Natriumborfluorid aus. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Nach beendeter Reaktion wird die Acetonlösung von dem Natriumborfluorid mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesaugt. Das auskristallisierte Salz wird einmal mit Aceton gewaschen, das mit der Acetonlösung vereinigt wird, und dann mit abs. Aether. Durch Evakuieren wird es getrocknet. Erhalten wurden 23,6 g Natriumborfluorid. Die Acetonlösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Um Verluste an Jodäthyl zu vermeiden, wird das Destillat in einer mit Aether-Kohlensäure gekühlten Tiefkühlvorlage kondensiert. Nach dem Trocknen bleibt ein Rückstand von 12,7 g, der dreimal mit je 50 ccm abs. Aether gewaschen wird. Dabei gingen 7 g in den Aether; zurückblieben 5,7 g, bestehend aus Jodnatrium und Natriumborfluorid. Durch eine Jodbestimmung wurde festgestellt, dass in dem Rückstand 2,67 g Natriumjodid und 3,03 g Natriumborfluorid enthalten waren. Es wurden also insgesamt 26,63 g Natriumborfluorid erhalten, was ungefähr der Theorie entspricht (theoretisch 27,4 g). Da Jodäthyl und Aceton durch Destillation nur schwer zu trennen sind, wurde in einer Probe der acetonischen Lösung eine Jodbestimmung durch Fällung mit alkoholischem Silbernitrat wie bei der Zeisel'schen Alkoxylbestimmung durchgeführt. Der Niederschlag von Jodsilber fällt nicht momentan, ein Zeichen dafür, dass kein ionogen gebundenes Jod vorliegt. Nach der Jodbestimmung wurden 27,06 g Jod gefunden, was 33,2 g Jodäthyl entspricht. Die Hauptmenge der acetonischen Lösung wurde mit 200 ccm Wasser versetzt. Dabei schied sich ein Teil des Jodäthyls aus. Nach

dem Trennen und Trocknen über Chlorcalcium wurden 17,2 g Jodäthyl vom Kp 72—74° erhalten. Die Ausbeute an Jodäthyl berechnet sich nach der Jodbestimmung zu 86,2%, während in Substanz 44,6% gewonnen wurden. Die bei der Extraktion des Natriumjodid-Natriumborfluorid-Gemisches erhaltene ätherische Lösung enthält grössere Mengen von freiem Jod; gefunden 1,74 g. Anzeichen für das Auftreten eines Triäthyloxoniumjodids in dieser ätherischen Lösung konnten nicht gefunden werden.

Polymerisation.

Bei einem Versuch, bei dem anstelle des Aethers bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin Toluol als Lösungsmittel genommen wurde, zeigte es sich, dass das Oxoniumsalz mit Epichlorhydrin unter Polymerisation des letzteren reagiert. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung des Oxoniumsalzes auf eine benzolische Lösung des Epichlorhydrins untersucht. 14,5 g des reinen Oxoniumsalzes werden mit 250 ccm abs. Benzol überschichtet. Unter kräftigem Rühren werden innerhalb von 2 Stunden 100 ccm = 118 g Epichlorhydrin eingetropft. Nach 15—20 Minuten wurde eine starke Wärmeentwicklung beobachtet. Durch Kühlen mit Eiswasser wurde die Temperatur auf 25—30° gehalten. Noch 2 Stunden nach dem Eintropfen trat eine Wärmetönung auf. Es wurde weitere 4½ Stunden nachgerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Absaugen der benzolischen Lösung mit Hilfe einer Tauchnutsche blieben 9 g des Oxoniumsalzes zurück. Dass es sich um unverändertes Oxoniumsalz handelt, wurde durch die Analysen bewiesen.

0,2597 g bezw. 0,2296 g Sbst.: 1,4082 g bezw. 1,2438 g PbClF.

$C_6H_{15}OBF_4$ (189,94). Ber.: F 40,01%.

Gef.: F 39,4%; 39,34%.

Die benzolische Lösung wird zweimal mit je 100 ccm gesättigter Sodalösung durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum bei einer Badtemperatur von 60°

abdestilliert. Zurück blieben 115 g einer viscosen, fädenziehenden Flüssigkeit, die sich durch die Analyse als polymerisiertes Epichlorhydrin erwies. Durch 14,5 g Oxoniumsalz lassen sich insgesamt 450 g Epichlorhydrin polymerisieren[1]).

0,07023 g Sbst.: 0,10000 g CO_2; 0,03448 g H_2O.

Epichlorhydrin: C_3H_5OCl (92,5). Ber.: C 38,94% H 5,41%.
Gef.: C 38,84% H 5,49%.

Molekulargewichtsbestimmung:

13,213 g Benzol, 0,1542 g bezw. 0,3342 g Sbst.: $\triangle T$ 0,117° bezw. 0,248°.

Ber.: C_3H_5OCl MG 92,5.
Gef.: MG 514 bezw. 525.

1) Vergl. Paterno, Gazz. chim. Ital. **24**, I 306 und **24**, II 541.

Lebenslauf.

Am 19. Dezember 1910 wurde ich, *Erwin Heinrich Reinhard Kroning*, zu Düsseldorf a. Rh. als Sohn des 1926 verstorbenen I. Staatsanwalts Dr. jur. *Heinrich Kroning* und seiner Ehefrau *Hedwig geb. Ungewitter* geboren. Ich bin evang. Konfession, habe die deutsche Staatsangehörigkeit und bin rein arischer Abstammung.

Von Ostern 1917 bis Ostern 1920 besuchte ich die Vorschule des Prinz-Georg-Gymnasiums zu Düsseldorf, wo ich Ostern 1920 in die Sexta eintrat. Von Weihnachten 1920 bis Ostern 1929 besuchte ich das Reformrealgymnasium an der Rethelstrasse zu Düsseldorf, das ich Ostern 1929 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Vom S.-S. 1929 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg/Lahn, wo ich am 16. Juni 1931 das erste, und am 26. Februar 1934 das zweite Verbandsexamen bestand (Verbandszeugnis Nr. 21794). Vom April 1934 bis Dezember 1935 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Am 19. Februar 1936 bestand ich die mündliche Doktorprüfung. Vom 1. April bis 31. August 1936 war ich Assistent bei Herrn Dr. *R. Criegee*, seit dem 1. September 1936 bin ich Assistent bei Herrn Prof. Dr. *H. Meerwein*.

Meine akademischen Lehrer waren: *Baars, Criegee, Grüneisen, Hensel, Krollpfeifer, Meerwein, Reiff, Strecker, Thiel, Weigel, Wittig*. Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank; insbesondere meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. *H. Meerwein*,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Anteilnahme und Hilfsbereitschaft zu grossem Dank verpflichtet.